

PAT-NO: JP409066671A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09066671 A  
TITLE: OPTICAL RECORD MEDIUM  
PUBN-DATE: March 11, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHINKAI, MASAHIRO

KITAGAWA, SUMIKO

SUZUKI, TAKAHIKO

NANBA, NORIYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TDK CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08158841

APPL-DATE: May 30, 1996

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B067/22 , G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an optical record medium which is stable and can respond to the orange book standard and can record and regenerate even with a shortwave laser by sequentially layering, on a base material, a recording layer and a reflective layer which respectively have different two kinds of coloring matters having real parts and imaginary parts of specified complex indexes of refraction.

SOLUTION: A recording layer and a reflective layer are sequentially layered

on a base material. The recording layer contains a coloring matter A having a real part (n) of 1.8-2.8 and an imaginary part (k) of 0.15 or below of complex index of refraction at 780nm and a half value width of absorption spectrum of a thin film of 170nm or below, and a coloring matter B having a real part (n) of 1.8-2.8 and an imaginary part (k) of 0.2 or below of complex index of refraction at 630nm or 650nm. As a concrete example of the coloring matter A, a phthalocyanine coloring matter can be named and a trimethylene cyanine coloring matter can be named as a concrete example of the coloring matter B. By using these two kinds of coloring matters, excellent recording and regeneration can be done with a conventional wavelength of about 780nm and a wavelength (about 630-680nm) shorter than that.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-66671

(43)公開日 平成9年(1997)3月11日

(51)Int.Cl. <sup>o</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	Y
C 0 9 B 67/22			C 0 9 B 67/22	F
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 33 頁)

(21)出願番号	特願平8-158841	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成8年(1996)5月30日	(72)発明者	新海 正博 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-175523	(72)発明者	北川 寿美子 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(32)優先日	平7(1995)6月19日	(72)発明者	鈴木 貴彦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 石井 陽一
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 従来の780nm程度の波長域および630～680nm程度の短波長域における記録、再生が可能な光記録媒体を得る。

【解決手段】 780nmでの複素屈折率の実部nが1.8～2.8、虚部kが0.15以下であり、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下である色素Aと、630nmまたは650nmでの複素屈折率の実部nが1.8～2.8、虚部kが0.2以下である色素Bとを記録層に含有させる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

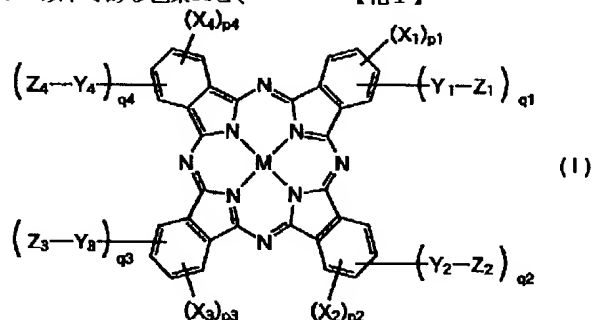
【請求項1】 基板上に記録層と反射層とを有する光記録媒体において、

前記記録層が、780nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8～2.8、虚部 $k$ が0.15以下であり、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下である色素Aと、\*

\*630nmまたは650nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8～2.8、虚部 $k$ が0.2以下である色素Bとを含有する光記録媒体。

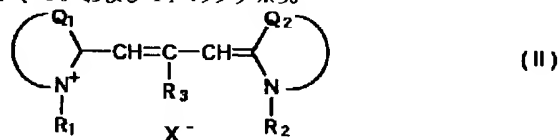
【請求項2】 前記色素Aが、下記式(I)で表されるフタロシアニン系色素である請求項1の光記録媒体。

【化1】



〔式(I)において、Mは中心原子を表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> およびX<sub>4</sub> は、各々ハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>、P<sub>3</sub>およびP<sub>4</sub>は各々0または1～4の整数であり、P<sub>1</sub>+P<sub>2</sub>+P<sub>3</sub>+P<sub>4</sub>は0～15である。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub> およびY<sub>4</sub> は各々酸素原子または硫黄原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub> およびZ<sub>4</sub> は各々炭素原子数4以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>およびQ<sub>4</sub>は各々0または1～4の整数であり、これらは同時に0になることはなく、Q<sub>1</sub>+Q<sub>2</sub>+Q<sub>3</sub>+Q<sub>4</sub>は1～8である。〕

【請求項3】 前記Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub> およびY<sub>4</sub> のフタ※30

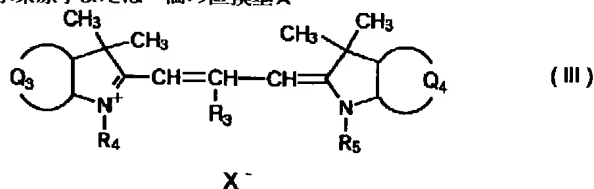


〔式(II)において、Q<sub>1</sub> およびQ<sub>2</sub> は各々炭素原子および窒素原子とともに複素環を完成するのに必要な原子群を表し、Q<sub>1</sub> またはQ<sub>2</sub> で完成される複素環骨格は同一でも異なるものであってもよい。R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は、各々脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R<sub>3</sub> は水素原子または一価の置換基★

★を表す。X<sup>-</sup> は一価の陰イオンを表す。〕

【請求項7】 前記色素Bが、下記式(III)で表されるトリメチンインドレン系シアニン色素である請求項6の光記録媒体。

【化3】



〔式(III)において、Q<sub>3</sub> およびQ<sub>4</sub> は各々ピロール環とともにインドレン環またはベンゾインドレン環を完成するのに必要な原子群を表し、Q<sub>3</sub> またはQ<sub>4</sub> で完

☆成される環は同一でも異なるものであってもよい。R<sub>3</sub> は水素原子または一価の置換基を表す。R<sub>4</sub> およびR<sub>5</sub> は各々アルキル基を表す。X<sup>-</sup> は一価の陰イオンを表

す。]

【請求項8】 前記ピロール環とともにQ<sub>3</sub> またはQ<sub>4</sub> で完成される環のうちのいずれか一方がインドレニン環であり、他方がベンゾインドレニン環であって、このベンゾインドレニン環のベンゼン環がインドレニン環に対して縮合する位置がインドレニン環の4位と5位とである請求項7の光記録媒体。

【請求項9】 前記インドレニン環の5位に水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を有する請求項8の光記録媒体。

【請求項10】 前記ピロール環とともにQ<sub>3</sub> またはQ<sub>4</sub> で完成される環が両方ともベンゾインドレニン環であって、このベンゾインドレニン環のベンゼン環がインドレニン環に対して縮合する位置がインドレニン環の4位と5位とである請求項7の光記録媒体。

【請求項11】 前記R<sub>4</sub> および/またはR<sub>5</sub> がアルコキシアルキル基である請求項7〜10のいずれかの光記録媒体。

【請求項12】 前記記録層における色素Aの色素Bに対する比率、色素A/色素Bが、重量比で80/20〜20/80である請求項1〜11のいずれかの光記録媒体。

【請求項13】 前記記録層が色素Aおよび色素Bを含有する塗布溶液を用いて設けられ、塗布溶媒がアルコキシアルコールである請求項1〜12のいずれかの光記録媒体。

【請求項14】 前記トリメチンシアニン色素とともに安定剤として一重項酸素クエンチャーを用いる請求項6〜13のいずれかの光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、色素膜を記録層として有する光記録媒体に関し、特に短波長(630nm〜680nm程度の波長)と従来の780nm程度の波長との2波長で記録、再生ができる追記型の光記録ディスクに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、大容量情報担持媒体として、追記型や書き換え可能型などの各種光記録ディスクが注目されている。このような光記録ディスクのなかに、色素を主成分とする色素膜を記録層として用いるものがある。また、構造的には従来、汎用されている色素膜からなる記録層上に空気層を設けたいわゆるエアーサンドイッチ構造のものや、コンパクトディスク(CD)規格に対応した再生が可能なものとして色素膜からなる記録層に反射層を密着して設けた構造のものが提案されている(日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No. 465、P107、社団法人近畿化学協会機能性色素部会、1989年3月3日、大阪科学技術センター、PROCEEDINGS SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL

ENGINEERINGVOL.1078 PP80-87, "OPTICAL DATA STORAGE TOPICAL MEETING"17-19, JANUARY 1989 LOS ANGELES等)。

【0003】上記における記録層は、通常、色素塗布液を用い、塗布により設けられている。

【0004】最近になってより高密度記録への要求が高くなり、レーザーの短波長化が進んでいる。例えば、特開平6-40161号公報、同6-40162号公報にはシアニン色素を利用した短波長レーザー用の光記録媒体が開示されている。

【0005】このように、短波長レーザーによる記録、再生が進むにつれ、従来からの780nm程度のレーザー波長で記録された情報を630nm〜680nm程度の短波長レーザーを使用した再生機で読み出すことや、その逆の使用が望まれており、従来の使用波長での記録、再生と短波長での記録、再生の互換性を図りたいという要求が生じてきている。

【0006】しかし、特開平6-40161号公報や特開平6-40162号公報の提案では、短波長化には対処できるものの、従来からの780nm程度の波長における記録再生は不可能である。

【0007】また、特開平7-52544号公報には、特定構造のフタロシアニン系色素を用いた光記録媒体が開示されており、媒体の構造をかえることで、すなわち、エアーサンドイッチ構造とすることで短波長における記録、再生が、反射層を密着して設けた構造とすることで780nm程度の波長における記録、再生が可能となるとされている。

【0008】しかし、特開平7-52544号公報の提案では、媒体の構造自体を変える必要があるため、同一媒体に対し、短波長と長波長の異なる波長で記録、再生を行いたいという要求を満たすものではない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安定でオレンジブック規格への対応が可能であり、かつ短波長レーザー(630nm〜680nm程度の波長)でも記録、再生が可能な光記録媒体を提供することである。

【0010】

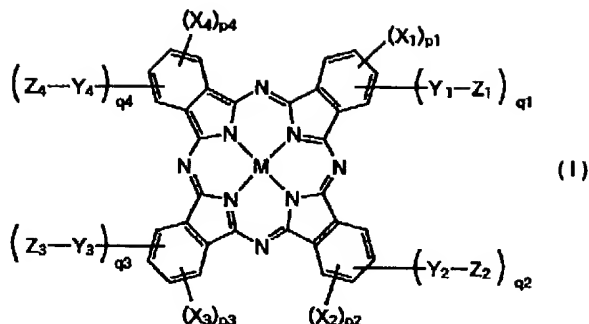
【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)〜(14)の本発明により達成される。

(1) 基板上に記録層と反射層とを有する光記録媒体において、前記記録層が、780nmでの複素屈折率の実部nが1.8〜2.8、虚部kが0.15以下であり、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下である色素Aと、630nmまたは650nmでの複素屈折率の実部nが1.8〜2.8、虚部kが0.2以下である色素Bとを含有する光記録媒体。

(2) 前記色素Aが、下記式(I)で表されるフタロシアニン系色素である上記(1)の光記録媒体。

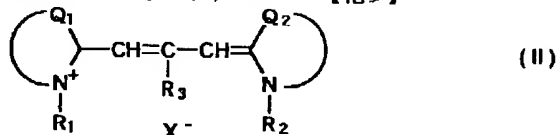
【0011】

## 【化4】



【0012】〔式(I)において、Mは中心原子を表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> およびX<sub>4</sub> は、各々ハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub>、p<sub>3</sub>およびp<sub>4</sub>は各々0または1~4の整数であり、p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>+p<sub>3</sub>+p<sub>4</sub>は0~15である。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub> およびY<sub>4</sub> は各々酸素原子または硫黄原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub> およびZ<sub>4</sub> は各々炭素原子数4以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>、q<sub>3</sub>およびq<sub>4</sub>は各々0または1~4の整数であり、これらは同時に0になることはなく、q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>+q<sub>3</sub>+q<sub>4</sub>は1~8である。】

(3) 前記Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub> およびY<sub>4</sub> のフタロシアニ\*



【0014】〔式(II)において、Q<sub>1</sub> およびQ<sub>2</sub> は各々炭素原子および窒素原子とともに複素環を完成するのに必要な原子群を表し、Q<sub>1</sub> またはQ<sub>2</sub> で完成される複素環骨格は同一でも異なるものであってもよい。R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は、各々脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R<sub>3</sub> は水素原子または※

\*ン環における各々の結合位置が3位および/または6位である上記(2)の光記録媒体。

(4) 前記Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub> およびZ<sub>4</sub> が、各々脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基である上記(2)または(3)の光記録媒体。

(5) 前記Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub> およびZ<sub>4</sub> で表される脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基が、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub> およびY<sub>4</sub> との各々の結合位置の隣接位に置換基を有する上記(4)の光記録媒体。

(6) 前記色素Bが、下記式(II)で表されるトリメチンシアニン色素である上記(1)~(5)のいずれかの光記録媒体。

【0013】

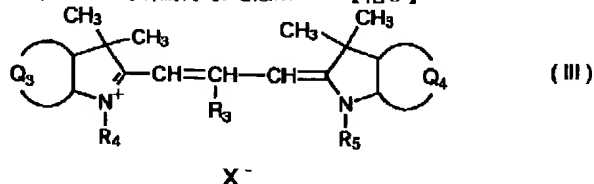
【化5】

※一価の置換基を表す。X<sup>-</sup> は一価の陰イオンを表す。】

(7) 前記色素Bが、下記式(III)で表されるトリメチンインドレニン系シアニン色素である上記(6)の光記録媒体。

【0015】

【化6】



【0016】〔式(III)において、Q<sub>3</sub> およびQ<sub>4</sub> は各々ピロール環とともにインドレニン環またはベンゾインドレニン環を完成するのに必要な原子群を表し、Q<sub>3</sub> またはQ<sub>4</sub> で完成される環は同一でも異なるものであってもよい。R<sub>3</sub> は水素原子または一価の置換基を表す。R<sub>4</sub> およびR<sub>5</sub> は各々アルキル基を表す。X<sup>-</sup> は一価の陰イオンを表す。】

(8) 前記ピロール環とともにQ<sub>3</sub> またはQ<sub>4</sub> で完成さ★50 体。

★れる環のうちのいずれか一方がインドレニン環であり、他方がベンゾインドレニン環であって、このベンゾインドレニン環のベンゼン環がインドレニン環に対して縮合する位置がインドレニン環の4位と5位とである上記(7)の光記録媒体。

(9) 前記インドレニン環の5位に水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を有する上記(8)の光記録媒体。

(10) 前記ピロール環とともにQ<sub>3</sub> またはQ<sub>4</sub> で完成される環が両方ともベンゾインドレニン環であって、このベンゾインドレニン環のベンゼン環がインドレニン環に対して縮合する位置がインドレニン環の4位と5位とである上記(7)の光記録媒体。

(11) 前記R<sub>4</sub> および/またはR<sub>5</sub> がアルコキシアルキル基である上記(7)~(10)のいずれかの光記録媒体。

(12) 前記記録層における色素Aの色素Bに対する比率、色素A/色素Bが、重量比で80/20~20/80である上記(1)~(11)のいずれかの光記録媒体。

(13) 前記記録層が色素Aおよび色素Bを含有する塗布溶液を用いて設けられ、塗布溶媒がアルコキシアルコールである上記(1)~(12)のいずれかの光記録媒体。

(14) 前記トリメチンシアニン色素とともに安定剤として一重酸素クエンチャーを用いる上記(6)~(13)のいずれかの光記録媒体。

#### 【0017】

【作用】本発明の光記録媒体は、基板上に色素を含有する記録層を有する。記録層には、色素として、780nmの波長における複素屈折率の実部nが1.8~2.8、虚部kが0.15以下であり、色素薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下である色素Aと、630nmまたは650nmにおける複素屈折率の実部nが1.8~2.8、虚部kが0.2以下である色素Bとを用いる。このような光学特性を有する2種の色素を併用することによって、従来の780nm程度の波長とこれより短波長域(630~680nm程度の波長)とにおける良好な記録、再生を行うことができる。すなわち、色素Aは上記のようなnおよびkを有するものであるため、780nm程度の従来波長における十分な反射率と信号の変調度が得られる。また、色素Aは、色素薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下であるため、短波長域では大きな吸収を持たないとともに、短波長域での複素屈折率の実部nが小さくなる。従って、色素Aでは、短波長域での信号の変調度は、極めて小さいものとなり、読み取りが不可能であったり、エラーレートで悪化したりする。しかし、色素Bは上記のようなnおよびkを有するものであり、また色素Aは色素薄膜の吸収スペクトルの吸収端が短波長レーザーの波長域にかかることがないので、色素Bのもつ光学特性をそのまま生かすことができ、短波長域での反射率を低下させることがない。このため、短波長における反射率と変調度は十分大きいものとなる。

【0018】このように、本発明における色素は、CD規格に対応した光記録媒体の記録層に用いることができ、短波長レーザーでも記録、再生ができる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の発明の実施の形態

について詳細に説明する。

【0020】本発明の光記録媒体は、基板上に記録層を有し、記録層上に反射層を有するものである。

【0021】記録層は色素を含有する色素膜であり、色素としては色素Aと色素Bとが用いられる。

【0022】色素Aは780nmにおける複素屈折率の実部nが1.8~2.8、虚部(消衰係数)kが0.15以下、好ましくは0.02~0.13のものである。このようなnおよびkのものをを用いることによって十分な反射率と信号の変調度が得られる。これに対し、nが1.8未満となると信号の変調度が小さくなり、kが0.15をこえると十分な反射率が得られない。またnが2.8をこえる色素の合成は事実上不可能である。

【0023】なお、色素のnおよびkは、所定の透明基板上に色素膜を光記録媒体の記録層程度の厚さ、例えば40~100nm程度の厚さに記録層と同条件で設け、測定用サンプルを作製し、次いで、この測定用サンプルの780nmにおける反射率および透過率を測定し、これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168~178に準じ、算出したものである。反射率は測定用サンプルの基板を通しての反射率あるいは色素膜側からの反射率であり、鏡面反射(5°程度)にて測定したものである。

【0024】また、色素Aは、色素薄膜の吸収スペクトルを測定した場合、吸収極大( $\lambda_{\max}$ )が680~750nm程度であるが、その吸収スペクトルの半値幅、すなわち $\lambda_{\max}$ 付近のスペクトル線の半値幅は170nm以下、好ましくは150nm以下である。半値幅の下限には特に制限はないが、通常50nmである。このような半値幅のものをを用いることによって、色素Bの吸収特性に影響を与えることがなく、短波長域における反射率および変調度が十分となる。これに対し、半値幅が170nmをこえると、その吸収端が短波長レーザーの波長域にかかってしまい、短波長域での反射率の低下を招いてしまう。なお、半値幅は吸収極大 $\lambda_{\max}$ における透過率Tが25%以下となるように透明基板上に色素膜を形成したサンプルを作製し、このサンプルの吸収スペクトルを測定することにより求めたものである。例えば、図1の吸収スペクトルに従って説明すると、 $\lambda_{\max}$ における透過率T<sub>1</sub>と、さらに波長を長波長側に移行させた場合波長の移行に依存せず、ほぼ一定となる透過率T<sub>2</sub>とを求め、T<sub>2</sub>を基線(ベース)としてT<sub>1</sub>までのボトムの深さの半分の幅 $\Delta\lambda$ を半値幅とする。サンプルの色素膜の厚さは、通常、50~150nm程度である。

【0025】一方、色素Aと併用する色素Bは、630nmまたは650nmにおける複素屈折率の実部nが1.8~2.8、虚部kが0.2以下、好ましくは0~0.15のものである。このようなnおよびkのものをを用いることによって十分な反射率と信号の変調度が得られる。これに対し、nが1.8未満となると信号の変調度が小

さくなり、 $k$ が0.2をこえと十分な反射率が得られない。また $n$ が2.8以上の色素は事実上合成することが不可能である。この場合の $n$ および $k$ は、測定波長を630nmまたは650nmとするほかは、色素Aと同様にして求めたものである。

【0026】記録層における色素Aと色素Bとの比率は、色素A/色素Bの重量比が80/20~20/80であることが好ましい。このような比率とすることで、記録再生を短波長と従来の波長との2波長で行うことができ、また記録と再生をこの2つの波長に分けて行うこともできる。これに対し、一方の色素AまたはBが多くなりすぎても少なくなりすぎても、いずれかの波長における記録、再生がうまく行きにくくなる。なお、色素AおよびBは各々1種のみを用いても2種以上を併用してもよく、2種以上を併用するときは合計量で上記重量比となるようにすればよい。

【0027】このような記録層の $n$ および $k$ は、630nmまたは650nmにおいて $n=1.8\sim2.3$ 、 $k=0.03\sim0.20$ 、780nmにおいて $n=1.8\sim2.5$ 、 $k=0.03\sim0.15$ となり、630~680nm程度の波長および780nm程度の波長における記録再生を良好に行うことができることを示している。この場合の $n$ および $k$ は前記の色素膜と同様にして求めたものである。

【0028】色素Aとしては、立体障害が大きく、薄膜にしたとき分子の会合が起きにくい色素を用いることが好ましい。分子の会合が起きにくい色素の薄膜の吸収スペクトルは半値幅が小さくなりやすいからである。また、色素含有塗布液を調製するときの溶解度が向上する。

【0029】色素Aとして、具体的には、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素等が好ましく、さらにはフタロシアニン系色素であることが好ましい。特に式(1)〔前記化4に掲載〕で表されるフタロシアニン系色素であることが好ましい。

【0030】式(1)について記すと、式(1)においてMは中心原子を表す。Mで表わされる中心原子としては、水素原子(2H)または金属原子が挙げられる。このときの金属原子としては、周期表1~14族(1A~7A族、8族、1B~4B族)に属する金属原子等であってよく、具体的にはLi、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb等、特にLi、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Cd、Hg、Al、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pbが挙げられる。このなかで、A

1、Si、Ge、Zn、Cu、Pd、Ni、Fe、Co等が好ましく、特にCu、Pd、Ni、Fe、Co、V、O等が経時安定性の点で好ましい。

【0031】なお、これらの金属原子は、V等のように、VO等の形であってもよく、さらにはSi、Al、Ge、Co、Fe等のように、金属原子の上下あるいは一方に、エーテル基、エステル基、ヒリジンおよびその誘導体等の配位子がさらに配位した形であってもよい。

【0032】 $X_1\sim X_4$ は、各々ハロゲン原子を表し、ハロゲン原子としてはF、Cl、Br、I等がある。特にBr、Fであることが好ましい。

【0033】 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ および $p_4$ は各々0または1~4の整数であり、 $p_1+p_2+p_3+p_4$ は0~15であり、好ましくは0~10である。

【0034】 $X_1\sim X_4$ は、各々同一でも異なるものであってもよく、 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ 、 $p_4$ が各々2以上の整数であるとき、 $X_1$  同士、 $X_2$  同士、 $X_3$  同士、 $X_4$  同士は同一でも異なるものであってもよい。

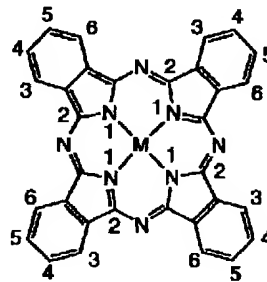
【0035】 $Y_1\sim Y_4$ は各々酸素原子または硫黄原子を表し、特に酸素原子であることが好ましい。 $Y_1\sim Y_4$ は通常同一であるが、異なるものであってもよい。 $Z_1\sim Z_4$ は各々炭素原子数4以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

【0036】 $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ および $q_4$ は各々0または1~4の整数であり、これらは同時に0になることはなく、 $q_1+q_2+q_3+q_4$ は1~8であり、好ましくは2~6である。

【0037】 $Y_1\sim Y_4$ のフタロシアニン環に対する結合位置は、フタロシアニン環の3位および/または6位(下記の構造式参照)であることが好ましく、このような結合を少なくとも1個含むことが好ましい。

【0038】

【化7】



【0039】 $X_1\sim X_4$ で表されるアルキル基としては炭素原子数4~16のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよいが、分岐を有するものが好ましい。また置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子(F、Cl、Br、I等、特に好ましくはF、Br等)などが挙げられる。このようなアルキル基の具体例としては、 $n-C_4H_9$ 、 $i-C_4H_9$



11

9-、s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-、n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>-、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH-、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-、[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>-CH-、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHH(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>-、n-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、n-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-、n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-、n-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-、n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>-、n-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-、n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-、s-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-、t-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-等が挙げられる。

【0040】Z<sub>1</sub>~Z<sub>4</sub>で表される脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられ、シクロヘキシル基等が好ましい。これらはさらに、置換基を有していてもよく、このような置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラール基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、エステル基、アシル基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホ基、スルフィノ基、アリールアゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が挙げられ、なかでも炭素原子数1~5のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、neo-ペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルブチル基)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基)、アリール基(例えばフェニル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基)、ハロゲン原子(例えばF、Cl、Br、I、好ましくはF、Br)等が好ましい。これらの置換基の置換位置は、Y<sub>1</sub>~Y<sub>4</sub>の結合位置の隣接位のうちのいずれか一方または両方であることが好ましく、このような置換を少なくとも1個含むことが好ましい。

【0041】Z<sub>1</sub>~Z<sub>4</sub>で表される芳香族炭化水素基としては、単環であっても縮合環を有するものであってもよく、さらに置換基を有するものであってもよい。ま

12

た総炭素原子数は6~20であることが好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基等が好ましい。これらは、さらに置換基を有していてもよく、このような置換基としては、脂環式炭化水素基のところで例示したものと同様のものを挙げることができ、好ましいものも同様である。また好ましい置換位置も同様であり、Y<sub>1</sub>~Y<sub>4</sub>の結合位置のオルト位であることが好ましく、オルト置換を少なくとも1個含むことが好ましい。

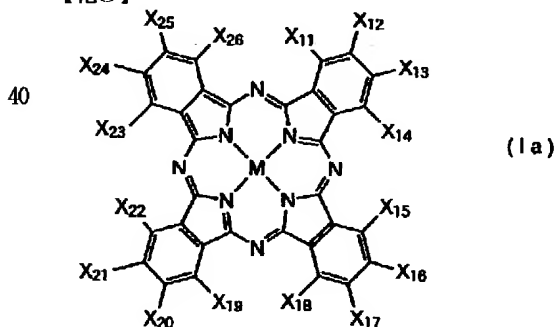
【0042】Z<sub>1</sub>~Z<sub>4</sub>で表される複素環基としては、単環であっても縮合環を有するものであってもよく、ヘテロ原子が酸素、窒素、硫黄等、特に酸素、窒素等であるものが好ましい。具体的には、ビリジル基、フラノン-イル基、ピラジル基、ピラゾリル基、ピペリジノン-イル基、キノキサリル基、ピラノン-イル基、チオフェントリオン-イル基等が挙げられ、ビリジル基、2-フラノン-イル基等が好ましい。これらの複素環基は、さらに置換基を有していてもよく、置換基としては脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基のところで例示したものを挙げることができ、好ましいものも同様である。特に、Y<sub>1</sub>~Y<sub>4</sub>の結合位置の隣接位に炭素原子が存在する場合、このような隣接位に置換基を有することが好ましい。

【0043】Z<sub>1</sub>~Z<sub>4</sub>としては、特に脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が好ましく、さらにシクロヘキシル基、フェニル基が好ましく、特にY<sub>1</sub>~Y<sub>4</sub>の結合位置の少なくとも一方の隣接位に置換基(特に前記した好ましい置換基)を有するものが好ましい。

【0044】このようなフタロシアニン系色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。具体例は下記式(Ia)〔化8〕のX<sub>11</sub>~X<sub>14</sub>、X<sub>15</sub>~X<sub>18</sub>、X<sub>19</sub>~X<sub>22</sub>、X<sub>23</sub>~X<sub>26</sub>およびMを用いて示しており、X<sub>11</sub>~X<sub>14</sub>等においてすべてHであるときはHで、また置換基であるときはそのものを示しHの表示は省略している。

【0045】

〔化8〕



【0046】

〔化9〕

色素No.

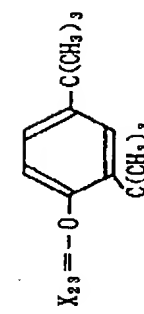
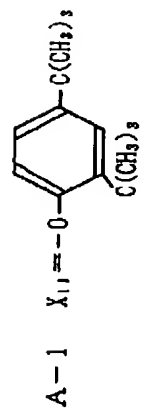
$X_{11} \sim X_{14}$

$X_{15} \sim X_{18}$

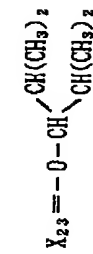
$X_{19} \sim X_{22}$

$X_{23} \sim X_{26}$

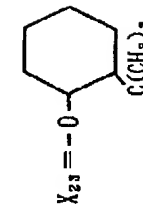
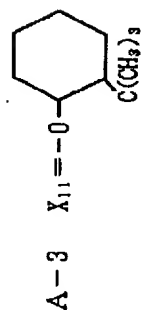
M



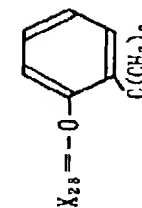
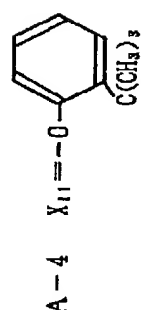
Cu<sup>13</sup>



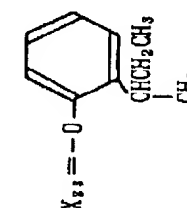
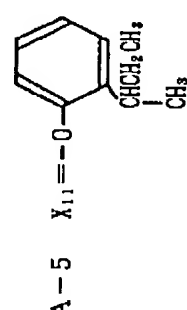
Pd



Cu



Cu



Cu<sup>14</sup>

(8)

特開平9-66671

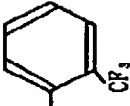
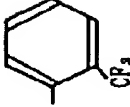
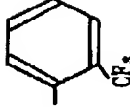
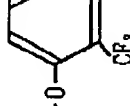
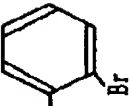
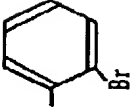
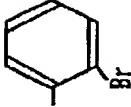
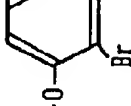
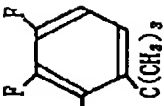
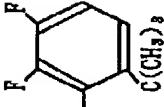
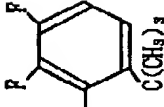
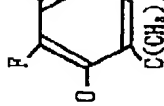
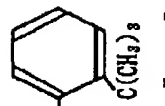
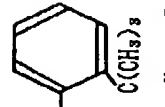
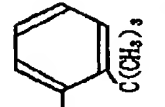
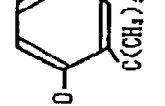
(9)

特開平9-66671

色素No.	$X_{111} \sim X_{114}$	$X_{118} \sim X_{119}$	$X_{119} \sim X_{122}$	$X_{123} \sim X_{126}$	M
A-6	 $X_{111} = -O-$	 $X_{118} = -O-$	 $X_{119} = -O-$	 $X_{123} = -O-$	Cu <sup>15</sup>
A-7	 $X_{111} = -O-$	 $X_{118} = -O-$	 $X_{119} = -O-$	 $X_{123} = -O-$	Cu
A-8	 $X_{111} = -O-$	 $X_{118} = -O-$	 $X_{119} = -O-$	 $X_{123} = -O-$	Cu
A-9	 $X_{111} = -O-$	 $X_{118} = -O-$	 $X_{119} = -O-$	 $X_{123} = -O-$	Cu <sup>16</sup>

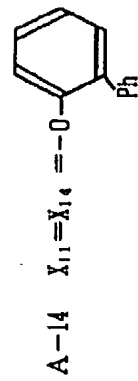
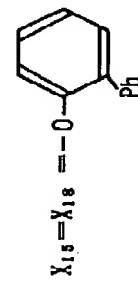
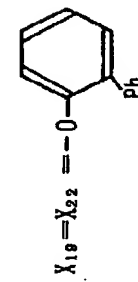
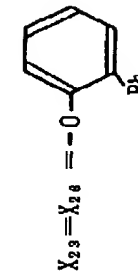
【0048】

\* \* 【化11】

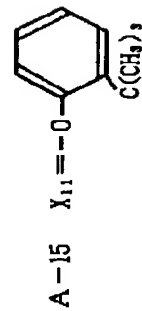
色料No	$\underline{X_{11} \sim X_{14}}$	$\underline{X_{15} \sim X_{18}}$	$\underline{X_{19} \sim X_{22}}$	$\underline{X_{23} \sim X_{26}}$	M
A-10	 $X_{11} = -O-$	 $X_{15} = -O-$	 $X_{19} = -O-$	 $X_{23} = -O-$	Cu <sup>17</sup>
A-11	 $X_{11} = -O-$	 $X_{15} = -O-$	 $X_{19} = -O-$	 $X_{23} = -O-$	Cu
A-12	 $X_{11} = -O-$	 $X_{15} = -O-$	 $X_{19} = -O-$	 $X_{23} = -O-$	Cu
A-13	 $X_{11} = -O-$	 $X_{15} = -O-$	 $X_{19} = -O-$	 $X_{23} = -O-$	Cu <sup>18</sup>

 $X_{24} = X_{25} = X_{26} = Br$  $X_{20} = X_{21} = X_{22} = Br$  $X_{16} = X_{17} = X_{18} = Br$  $X_{12} = X_{13} = X_{14} = Br$

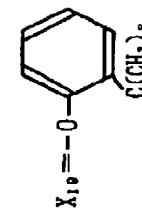
色素No.

 $\underline{X_{11} \sim X_{14}}$  $\underline{X_{15} \sim X_{18}}$  $\underline{X_{19} \sim X_{22}}$  $\underline{X_{23} \sim X_{26}}$  $\underline{M}$  $X_{12} = X_{13} = F$  $X_{16} = X_{17} = F$  $X_{20} = X_{21} = F$  $X_{24} = X_{25} = F$ 

Cu



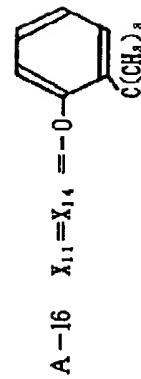
H



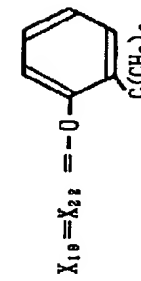
H

Cu

(11)

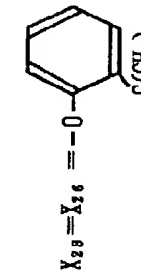


H



H

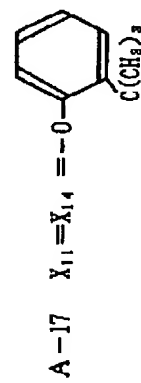
Cu



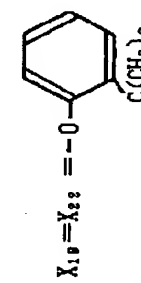
H

Cu

20



H



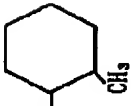
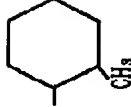
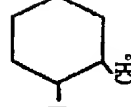
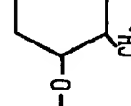
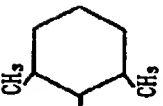
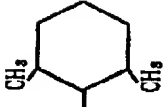
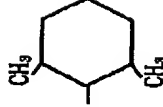
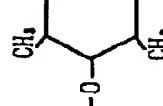
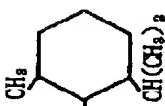
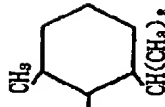
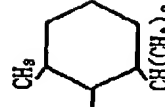
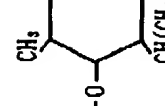
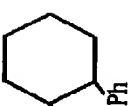
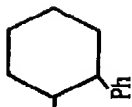
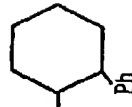
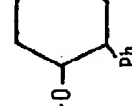
H

Cu

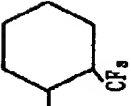
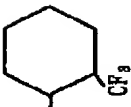
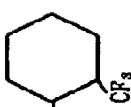
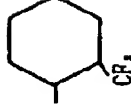
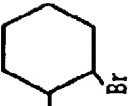
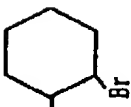
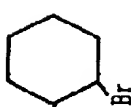
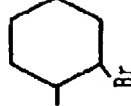
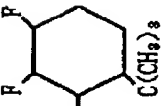
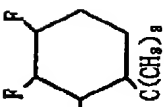
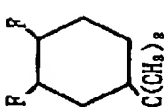
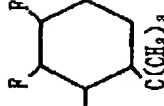
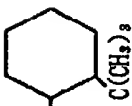
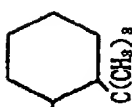
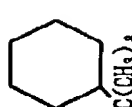
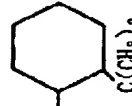
特開平9-66671

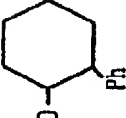
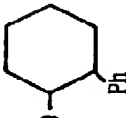
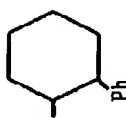
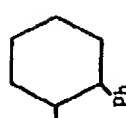
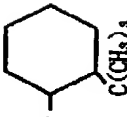
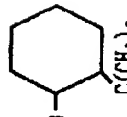
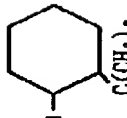
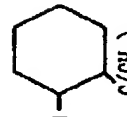
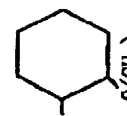
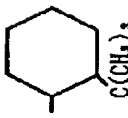
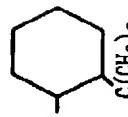
色料No.	$\overline{X_{111} \sim X_{114}}$	$\overline{X_{115} \sim X_{118}}$	$\overline{X_{119} \sim X_{122}}$	$\overline{X_{223} \sim X_{226}}$	M
A-18					Cu
A-19					Pd
A-20					Ni
A-21					Fe

色料No	$\overline{X_{11} \sim X_{14}}$	$\overline{X_{15} \sim X_{18}}$	$\overline{X_{19} \sim X_{22}}$	$\overline{X_{23} \sim X_{26}}$	M
A-22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{X}_{11} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{X}_{15} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{X}_{19} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{X}_{23} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	23 Co
A-23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{X}_{11} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{X}_{15} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{X}_{19} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{X}_{23} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	VO
A-24	$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{X}_{11} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{X}_{15} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{X}_{19} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{X}_{23} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	Cu
A-25	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{X}_{11} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{X}_{15} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{X}_{19} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{X}_{23} = -\text{O}- \\   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	24 Cu

色料No.	$\overline{X_{111} \sim X_{114}}$	$\overline{X_{115} \sim X_{118}}$	$\overline{X_{119} \sim X_{122}}$	$\overline{X_{223} \sim X_{226}}$	$\overline{M}$
A-26	 $X_{111} = -O-$	 $X_{115} = -O-$	 $X_{119} = -O-$	 $X_{223} = -O-$	Cu <sup>25</sup>
A-27	 $X_{111} = -O-$	 $X_{115} = -O-$	 $X_{119} = -O-$	 $X_{223} = -O-$	Cu
A-28	 $X_{111} = -O-$	 $X_{115} = -O-$	 $X_{119} = -O-$	 $X_{223} = -O-$	Cu
A-29	 $X_{111} = -O-$	 $X_{115} = -O-$	 $X_{119} = -O-$	 $X_{223} = -O-$	Cu <sup>26</sup>



色料No.	$\overline{X_{1,1} \sim X_{1,4}}$	$\overline{X_{1,5} \sim X_{1,8}}$	$\overline{X_{1,9} \sim X_{2,2}}$	$\overline{X_{2,3} \sim X_{2,6}}$	M
A-30	 $X_{1,1} = -O$	 $X_{1,5} = -O$	 $X_{1,9} = -O$	 $X_{2,3} = -O$	27 Cu
A-31	 $X_{1,1} = -O$	 $X_{1,5} = -O$	 $X_{1,9} = -O$	 $X_{2,3} = -O$	Cu
A-32	 $X_{1,1} = -O$	 $X_{1,5} = -O$	 $X_{1,9} = -O$	 $X_{2,3} = -O$	Cu
A-33	 $X_{1,1} = -O$	 $X_{1,5} = -O$	 $X_{1,9} = -O$	 $X_{2,3} = -O$	28 Cu
	$X_{1,2} = X_{1,3} = X_{1,4} = Br$	$X_{1,6} = X_{1,7} = X_{1,8} = Br$	$X_{2,0} = X_{2,1} = X_{2,2} = Br$	$X_{2,4} = X_{2,5} = X_{2,6} = Br$	

色料名	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-34	 $X_{11} = X_{14} = -O-$ $X_{12} = X_{13} = F$	 $X_{15} = X_{18} = -O-$ $X_{16} = X_{17} = F$	 $X_{19} = X_{22} = -O-$ $X_{20} = X_{21} = F$	 $X_{23} = X_{26} = -O-$ $X_{24} = X_{25} = F$	<p>29</p> <p>Cu</p>
A-35	 $X_{11} = -O-$	H	 $X_{19} = -O-$	H	<p>Cu</p>
A-36	 $X_{11} = X_{14} = -O-$	H	 $X_{19} = X_{22} = -O-$	 $X_{23} = X_{26} = -O-$	<p>30</p> <p>Cu</p>
A-37	 $X_{11} = X_{14} = -O-$	H	 $X_{19} = X_{22} = -O-$	H	<p>Cu</p>

【0056】

色素

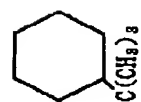
$\overline{X_{11} \sim X_{14}}$

$\overline{X_{15} \sim X_{18}}$

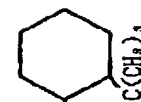
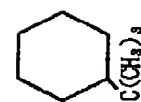
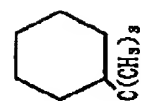
$\overline{X_{19} \sim X_{22}}$

$\overline{X_{23} \sim X_{26}}$

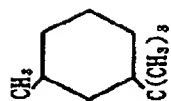
$\overline{M}$



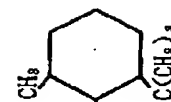
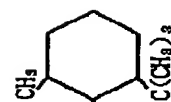
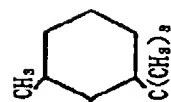
A-38



<sup>31</sup>Qu

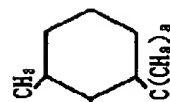


A-39

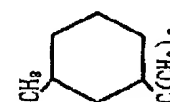
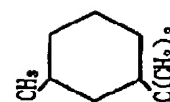
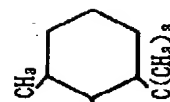


Pd

(17)



° A-40



<sup>32</sup>Ni

特開平9-66671

\* \* 【化19】

色素

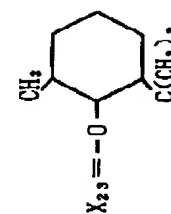
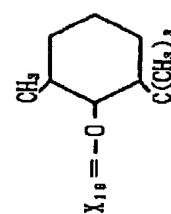
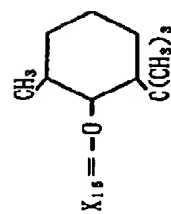
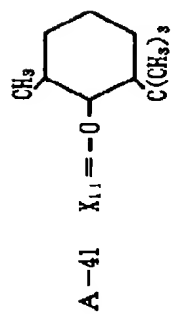
$X_{111} \sim X_{114}$

$X_{115} \sim X_{118}$

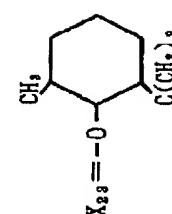
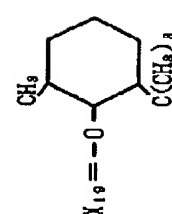
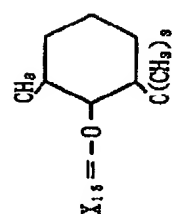
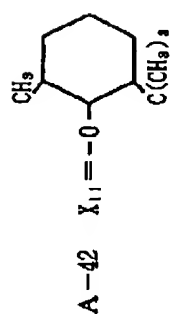
$X_{119} \sim X_{122}$

$X_{223} \sim X_{226}$

M

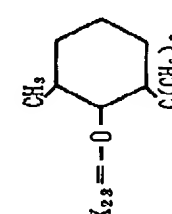
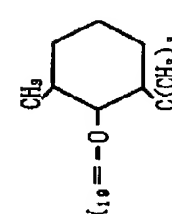
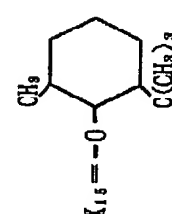
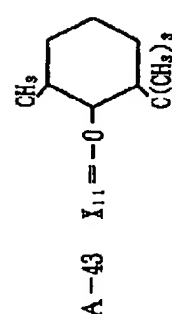


33  
Fe



(18)

Co



特開平9-66671

34

VO

色素No.

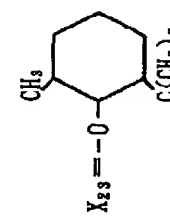
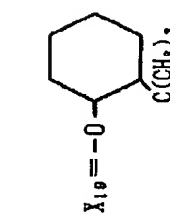
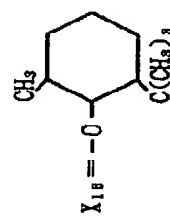
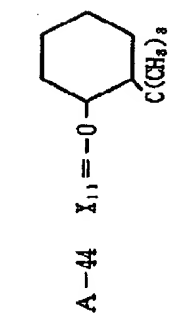
$X_{11} \sim X_{14}$

$X_{15} \sim X_{18}$

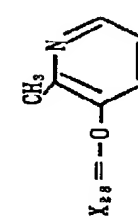
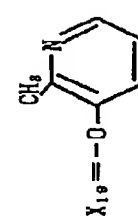
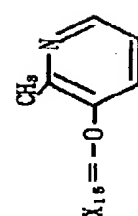
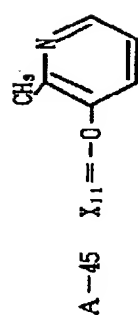
$X_{19} \sim X_{22}$

$X_{23} \sim X_{26}$

$\overline{M}$

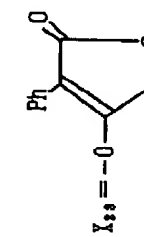
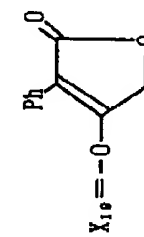
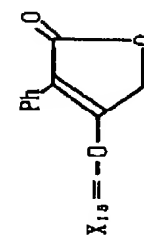
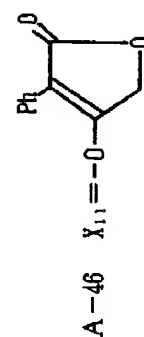


35  
Cu



Cu

(19)



Cu

特開平9-66671

36

【0059】  
【化22】

(20)

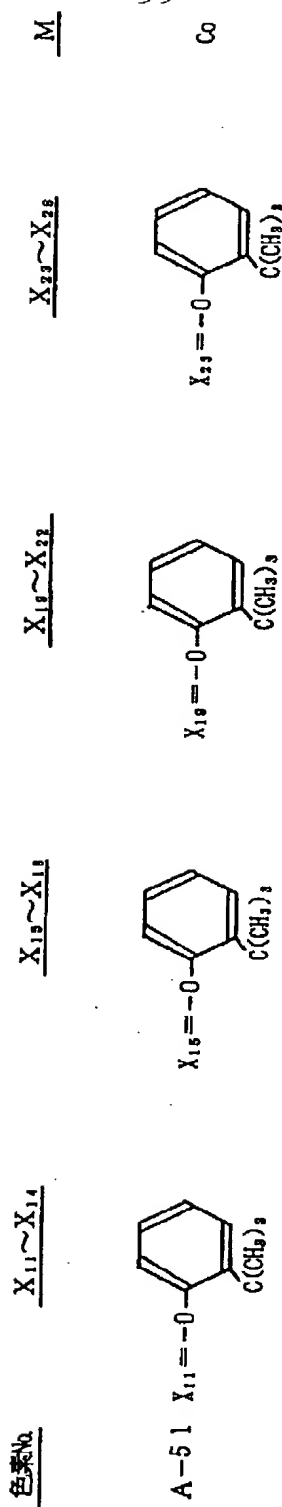
特開平9-66671

色素No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	$\overline{M}$
A-47	$X_{11} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{15} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{19} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{23} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	Cu
A-48	$X_{11} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\   \\ C_2H_5 \end{array}$	$X_{15} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\   \\ C_2H_5 \end{array}$	$X_{19} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\   \\ C_2H_5 \end{array}$	$X_{23} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\   \\ C_2H_5 \end{array}$	Cu
A-49	$X_{11} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$	$X_{15} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$	$X_{19} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$	$X_{23} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$	Ni
A-50	$X_{11} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{15} = \begin{array}{c} -OCHCH(CH_3)_2 \\   \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$X_{19} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\   \\ C_2H_5 \end{array}$	$X_{23} = \begin{array}{c} -OCH_2CHC_4H_9 \\   \\ C_2H_5 \end{array}$	Cu

37

39

40



【0060】これらのフタロシアニン系色素は、特開昭63-313760号、特開昭63-301261号等に記載の方法を参照して合成することができる。

【0061】以下に合成例を示す。

【0062】合成例1

色素No. A-1の合成

1, 2-ジシアノ-3-ニトロベンゼン1.73gと2, 4-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシベンゼン4.12gとを、ジメチルホルムアミド(DMF)5ml中で $K_2CO_3$ を5.0g加えて80℃で2時間反応させた。反応終了後、水/酢酸エチル(容積比で1/1)混合溶媒で2回抽出し、酢酸エチル抽出層を $MgSO_4$ を用いて一晩乾燥した後、酢酸エチルを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによってクロロホルムを用いて分離精製し、1, 2-ジシアノ-3-(2, 4-tert-ブチルフェニルオキシ)ベンゼン2.65gを得た(収率80%)。

【0063】次に、この化合物1.66gと $CuCl$ 0.20gとをアミルアルコール10ml中で1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)1.52gの存在下で200℃で5時間加熱還流して反応させ、これによって得られた反応生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによってクロロホルムを用いて分離し、目的物1.22gを得た(収率70%, mp 285~290℃)。

【0064】合成例2

色素No. A-3の合成

合成例1と同様にして次のように合成した。

【0065】1, 2-ジシアノ-3-ニトロベンゼン1.73gと2-tert-ブチルシクロヘキサノール4.68gとを、ジメチルホルムアミド(DMF)5ml中で $K_2CO_3$ を5.0g加えて80℃で2時間反応させた。反応終了後、水/酢酸エチル(容積比で1/1)混合溶媒で2回抽出し、酢酸エチル抽出層を $MgSO_4$ を用いて一晩乾燥した後、酢酸エチルを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによってクロロホルムを用いて分離精製し、1, 2-ジシアノ-2-tert-ブチルシクロヘキシルオキシ)ベンゼン1.41gを得た(収率50%)。

【0066】次に、この化合物1.41gと $CuCl$ 0.14gとをアミルアルコール10ml中で1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)0.76gの存在下で200℃で5時間加熱還流して反応させ、これによって得られた反応生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによってクロロホルムを用いて分離し、目的物0.97gを得た(収率65%, mp 220~222℃)。

【0067】上記と同様にして、あるいは上記に準じて例示した他の色素を合成した(収率45~80%程度)。

【0068】これらの色素は、元素分析、可視吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、マスマスペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトル等によって同定することができる。

【0069】これらの色素の融点(mp)は60~400℃である。

41

42

【0070】これらのフタロシアニン系色素の780nmにおけるnおよびkを表1、表2に示す。これらのnおよびkは、色素膜の厚さを80nmとして求めたものである。また、前述のようにして色素薄膜の吸収スペクトル\*

\*の半値幅を求めたが、これらの結果および $\lambda_{max}$ （薄膜）も併記する。

【0071】

【表1】

色素No.	n (780nm)	k	$\lambda_{max}/nm$ (吸収スペクトル)	半値幅/nm
A-1	2.2	0.08	724	130
A-2	2.3	0.05	715	140
A-3	2.4	0.10	725	125
A-4	2.3	0.10	724	130
A-5	2.3	0.11	724	125
A-6	2.4	0.10	725	130
A-7	2.3	0.09	723	120
A-8	2.2	0.10	725	140
A-9	2.2	0.10	723	120
A-10	2.3	0.11	723	130
A-11	2.2	0.11	723	125
A-12	2.1	0.10	726	125
A-13	2.2	0.10	727	125
A-14	2.2	0.10	725	125
A-15	2.2	0.11	723	130
A-16	2.3	0.12	725	130
A-17	2.3	0.10	723	125
A-18	2.3	0.09	725	125
A-19	2.2	0.05	715	130
A-20	2.2	0.08	720	130
A-21	2.2	0.07	718	135
A-22	2.2	0.08	720	140
A-23	2.2	0.13	730	120
A-24	2.2	0.11	725	125
A-25	2.2	0.10	726	125

【0072】

※ ※【表2】



43			44	
色素No.	n (780nm)	k	$\lambda_{max}/nm$ (吸収スペクトル)	半値幅/nm
A-26	2.3	0.09	725	130
A-27	2.3	0.09	720	135
A-28	2.4	0.09	725	130
A-29	2.3	0.10	720	125
A-30	2.4	0.11	723	125
A-31	2.3	0.10	721	125
A-32	2.2	0.11	722	130
A-33	2.3	0.10	724	125
A-34	2.4	0.10	725	130
A-35	2.4	0.10	721	125
A-36	2.4	0.10	722	135
A-37	2.3	0.09	725	140
A-38	2.3	0.09	725	135
A-39	2.3	0.07	715	135
A-40	2.3	0.08	720	135
A-41	2.3	0.08	720	125
A-42	2.3	0.08	720	135
A-43	2.2	0.09	728	140
A-44	2.2	0.09	728	140
A-45	2.2	0.09	726	135
A-46	2.2	0.10	727	140
A-47	2.2	0.09	723	130
A-48	2.2	0.10	725	135
A-49	2.3	0.08	718	140
A-50	2.2	0.10	726	125
A-51	2.2	0.07	718	130

【0073】なお、色素Aは前にも述べたが、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、併用することによってn、kおよび薄膜の吸収スペクトルの半値幅が前記の範囲になるように選択して用いてもよい。

【0074】一方、色素Bとしては、前記のnおよびkを満足するものであれば特に制限はなく、トリメチンシアニン色素、金属錯体色素、スチリル系色素、ポルフィリン系色素、アゾ色素、アゾ金属錯体色素、ホルマゼン金属錯体等が挙げられる。また、これらの色素は前にも述べたが、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するとき、併用することによって前記のnおよびkが前記の範囲となるように選択して用いてもよい。

【0075】これらの色素のなかで、入手しやすい等の点でトリメチンシアニン色素等が用いられている。トリメチンシアニン色素としては式(II)〔前記化5に掲載〕で表されるものが挙げられる。

【0076】式(II)について説明すると、式(II)

中、 $Q_1$  および  $Q_2$  は、それぞれ、炭素原子および窒素\*50

\*原子とともに複素環を完成するのに必要な原子群を表し、 $Q_1$  または  $Q_2$  で完成される複素環骨格は同一でも異なってもよいが、合成上同一骨格であることが好ましい。このような複素環骨格には、好ましくはベンゾチアゾール骨格、チアゾール骨格、オキサゾール骨格、ベンゾオキサゾール骨格、ピリジン骨格、キノリン骨格、イミダゾール骨格、インドレニン骨格、ベンゾインドレニン骨格、ジベンゾインドレニン骨格などが挙げられる。

40 【0077】 $Q_1$  または  $Q_2$  によって完成される複素環は、置換基を有していてもよく、このような置換基にはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基等がある。

【0078】 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なってもよい。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1~4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等がある。またシクロアルキル基としてはシクロヘキシル基等が挙げられる。このものは、置換基を有

45

していてもよく、このような置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等のエーテル基、エステル基、複素環基等が挙げられる。なかでも、無置換のアルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基、ブチル基等が好ましい。また、塗布溶媒に対する溶解性の点ではエーテル結合を有するアルコシアルキル基等、好ましくは総炭素数3~6のアルコシアルキル基等が好ましい。

【0079】R<sub>3</sub> は水素原子または一価の置換基を表す。一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アゾ基、エステル基、アシル基、ハロゲン原子または複素環基が挙げられ、これらの一価の基のなかでアルキル基、アリール基、アゾ基、エステル基、アシル基、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、複素環基、ニトロ基等が挙げられる。

【0080】X<sup>-</sup> は一価の陰イオンを表し、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、パラトルエンスルホン酸イオンなどが挙げられる。

【0081】式(II)で表されるトリメチンシアニン色素のなかでも、式(III)〔前記化6に掲載〕で表されるトリメチンインドレン系シアニン色素が好ましい。

【0082】式(III)について説明すると、式(III)において、Q<sub>3</sub> およびQ<sub>4</sub> は各々ピロール環とともにインドレン環またはベンゾインドレン環を完成するのに必要な原子群を表し、Q<sub>3</sub> またはQ<sub>4</sub> で完成される環は同一でも異なるものであってもよい。また、このようなインドレン環またはベンゾインドレン環は、置換基を有していてもよく、このような置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基等がある。

【0083】Q<sub>3</sub> またはQ<sub>4</sub> で完成される環がベンゾインドレン環である場合、インドレン環に対するベンゼン環の縮合位置に特に制限はないが、インドレン環の4位と5位とにベンゼン環が縮合することが好ましい\*

46

\* (後記式(IIIa): 化23参照)。

【0084】特に630~640nm対応の場合は、Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub> の一方がインドレン環で、他方がベンゾインドレン環である組合せが好ましく、640超~680nm対応の場合は、Q<sub>3</sub>、Q<sub>4</sub> の両方がベンゾインドレン環である組合せが好ましい。

【0085】R<sub>3</sub> は水素原子または一価の置換基を表し、式(II)のR<sub>3</sub> と同義のものである。R<sub>3</sub> は好ましくは水素原子である。

10 【0086】R<sub>4</sub> およびR<sub>5</sub> は各々アルキル基を表す。アルキル基は置換基を有するものであってもよく、その炭素数は1~4であることが好ましく、置換基としてはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> のところの置換基と同様のものを挙げることででき、特にアルコキシ等が好ましい。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、(n-, i-) プロピル基、(n-, i-, s-, t-) ブチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等が挙げられる。

20 【0087】R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> としては無置換のアルキル基、アルコシアルキル基等が好ましく、塗布溶媒に対する溶解性を良化するという意味では、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> のうちの少なくとも一方がアルコシアルキル基、好ましくは総炭素数3~6のアルコシアルキル基であることが好ましい。

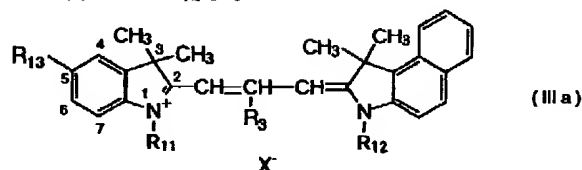
【0088】X<sup>-</sup> は陰イオンを表し、式(II)のX<sup>-</sup> と同義のものである。

【0089】式(III)で表されるトリメチンインドレン系シアニン色素のなかでも、下記式(IIIa)、(IIIb)で表されるものが好ましい。

30 【0090】式(IIIa)で表されるものは630~640nm対応のものであり、式(IIIb)で表されるものは640超~680nm対応のものである。

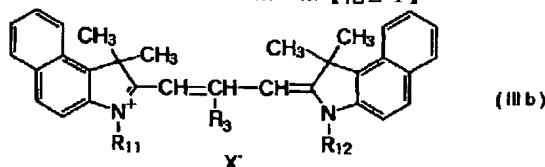
【0091】

【化23】



【0092】

※ ※【化24】



【0093】式(IIIa)、(IIIb)中、R<sub>11</sub> およびR<sub>12</sub>は ★<sub>3</sub> は式(III)中のR<sub>3</sub> と同義のものであり、好ましくは各々式(III)のR<sub>4</sub> およびR<sub>5</sub> と同義のものであり、R★<sub>50</sub> 水素原子であり、X<sup>-</sup> は式(III)のX<sup>-</sup> と同義のもので

47

ある。式(IIIa)中、 $R_{13}$ は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、好ましくは炭素数1~4のアルキル基を表す。

【0094】なお、式(IIIa)、(IIIb)においてインドレン環、ベンゾインドレニン環は、上記の $R_{13}$ のほか、さらにハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。

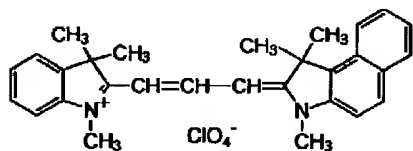
【0095】また式(IIIa)、(IIIb)における $R_{11}$  および $R_{12}$ は、無置換のアルキル基、アルコキシアルキル基等が好ましく、塗布溶媒に対する溶解性を向上させ、良好な性状の塗膜を得るという観点からは、いずれか一方あるいは両方がアルコキシアルキル基であることが好ましく、この具体例としては式(III)のところのものと同様に、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等が挙げられる。アルコキシアルキル基としては総炭素数3~6のものが好ましい。

【0096】以下に、本発明に用いるトリメチンシアニン色素の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

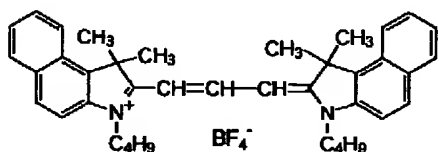
【0097】

【化25】

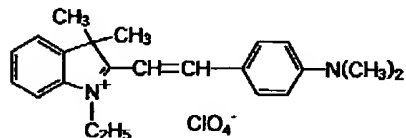
B-1



B-2



B-3



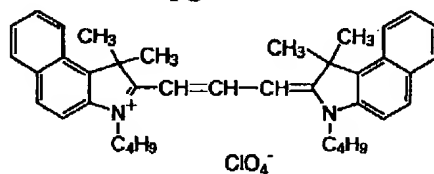
【0098】

【化26】

40

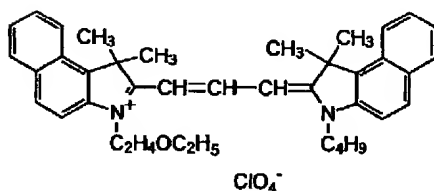
48

B-4

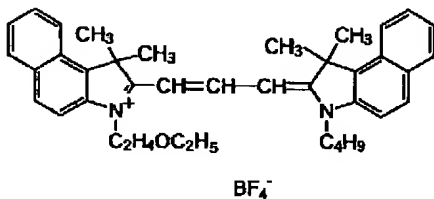


10

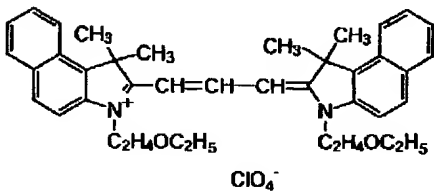
B-5



B-6



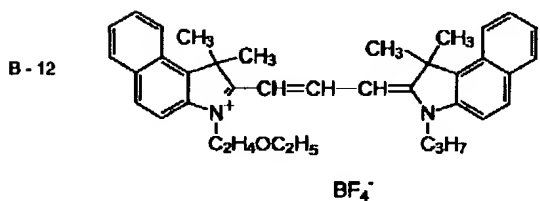
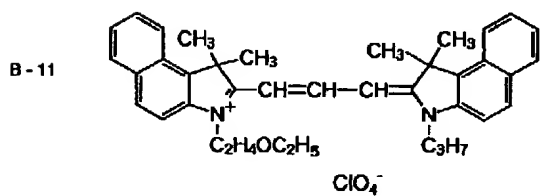
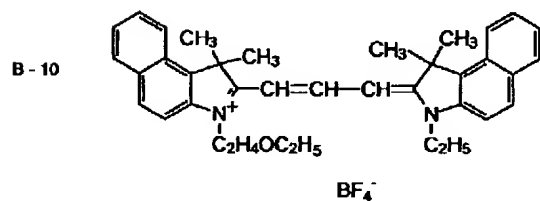
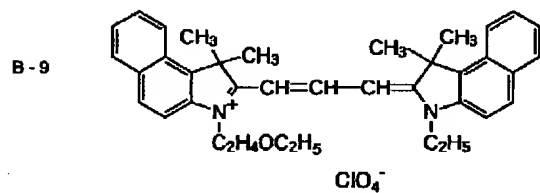
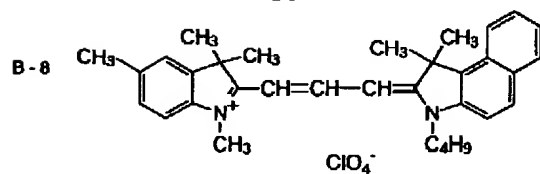
B-7



【0099】

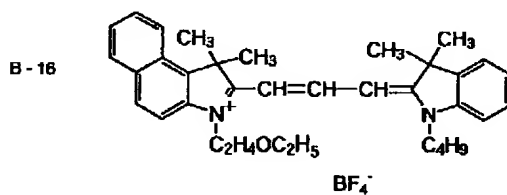
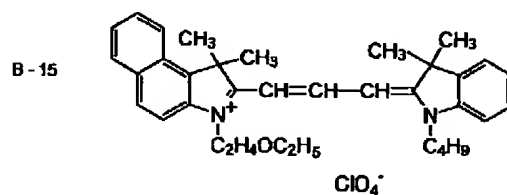
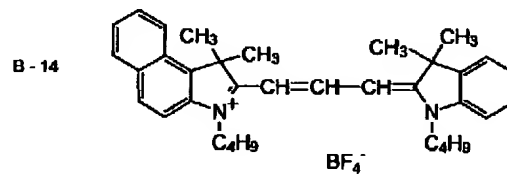
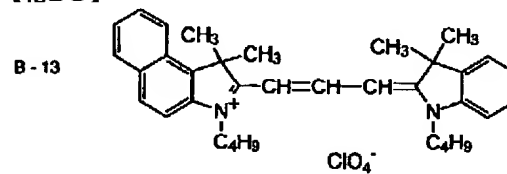
30 【化27】

49



10

【0100】  
【化28】

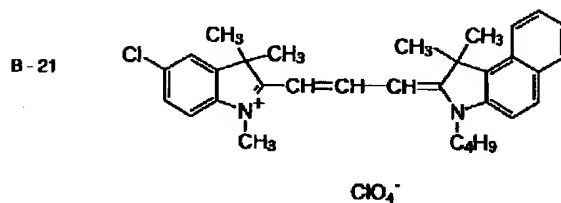
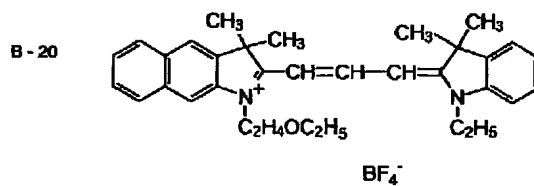
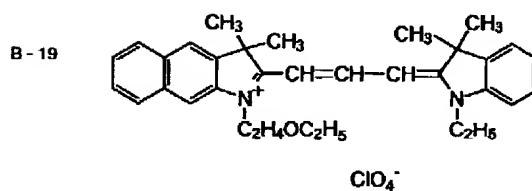
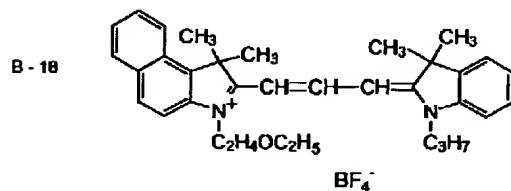
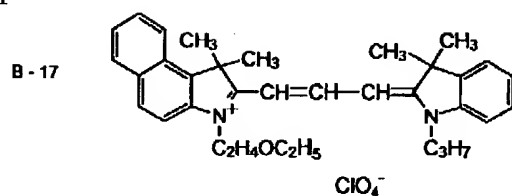


30

【0101】  
【化29】

51

52



【0102】これらのトリメチンシアニン色素は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。トリメチンシアニン色素の $\lambda_{\text{max}}$  (80nm厚の色素薄膜で測定) は560~620nmであり、その融点 (mp) は100~300℃である。

\*

【0103】これらトリメチンシアニン色素の $\lambda_{\text{max}}$  および色素膜の厚さを80nmとして求めた630nmまたは650nmにおけるn、kを表3に示す。

【0104】

【表3】

53

54

色素No.	n (測定波長/nm)	k	$\lambda_{max}/nm$
B-1	2.3	0.03 (630)	570
B-2	2.5	0.08 (650)	610
B-3	2.3	0.05 (630)	575
B-4	2.5	0.09 (650)	612
B-5	2.45	0.09 (650)	611
B-6	2.45	0.08 (650)	614
B-7	2.40	0.09 (650)	612
B-8	2.45	0.09 (630)	582
B-9	2.40	0.12 (650)	613
B-10	2.35	0.10 (650)	612
B-11	2.40	0.11 (650)	611
B-12	2.40	0.10 (650)	612
B-13	2.30	0.02 (630)	571
B-14	2.35	0.03 (630)	572
B-15	2.30	0.02 (630)	570
B-16	2.30	0.02 (630)	571
B-17	2.35	0.03 (630)	573
B-18	2.30	0.04 (630)	573
B-19	2.20	0.02 (630)	568
B-20	2.20	0.02 (630)	569
B-21	2.35	0.07 (630)	580

【0105】本発明ではトリメチンシアニン色素の耐光性を向上させるためにトリメチンシアニン色素とともに安定剤として一重項酸素クエンチャーである金属錯体クエンチャーを用いることが好ましい。このような金属錯体クエンチャーとしては、特開昭59-59795号、同60-118748号、同60-118749号等に記載の化合物を用いることができる。

【0106】このような金属錯体クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオ- $\alpha$ -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体クエンチャーが挙げられる。なかでも、ビスフェニルジチオール系の金属錯体クエンチャーが好ましく、中心金属としてはNi、Cu、Co、Pd、Pt等が挙げられ、Ni、Cu等、特にCuが好ましい。

【0107】これらの金属錯体クエンチャーの使用量は用いる色素に応じて適宜決定すればよい。

【0108】また、トリメチンシアニン色素カチオンの対アニオン、すなわち式(II)のX<sup>-</sup>を金属錯体クエンチャーアニオンとする結合体の形で金属錯体クエンチャーを用いてもよい。この場合の好ましいものは上記と同じ金属錯体クエンチャーのアニオンであり、なかでも、ビスフェニルジチオール系の金属錯体クエンチャーアニオンが好ましく、中心金属の好ましいものも上記と同様で\*

\*ある。結合体は塩交換によって得ることができる。

【0109】色素AおよびBを用いた記録層は、特に追記型の光記録ディスク(CD-R)に用いることが好ましい。このような記録層は、色素含有塗布液を用いて設

層することが好ましい。特に、回転する基板上に塗布液を展開塗布するスピンコート法によることが好ましい。【0110】このときの塗布溶媒として、具体的には、アルコール系(ケトアルコール系、エチレングリコールモノアルキルエーテル系等のアルコキシアルコール系を含む)、脂肪族炭化水素系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系等から適宜選択すればよい。

【0111】このなかで、アルコール系、脂肪族炭化水素系などが好ましい。アルコール系のなかでは、アルコキシアルコール系、ケトアルコール系などが好ましい。アルコキシアルコール系は、アルコキシ部分の炭素原子数が1~4であることが好ましく、かつアルコール部分の炭素原子数が1~5、さらには2~5であることが好ましく、総炭素原子数が3~7であることが好ましい。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)やエチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ、エトキシエタノールともいう)やブチルセロソルブ、2-イソプロポキシ-1-エタノール等のエチレングリコールモノアルキルエーテル(セロソルブ)系や1-メトキシ-2-プロパノール

55

ル、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、1-エトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。ケトアルコール系としてはジアセトンアルコール等が挙げられる。さらには2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールも用いることができる。

【0112】脂肪族炭化水素系としては、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロオクタン、ジメチルシクロヘキサン、*n*-オクタン、*iso*-プロピルシクロヘキサン、*tert*-ブチルシクロヘキサンなどが好ましく、なかでもエチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどが好ましい。

【0113】また、ケトン系としてはシクロヘキサノンなどが挙げられる。

【0114】本発明では、特にエチレングリコールモノアルキルエーテル系等のアルコキシアルコール系が好ましく、なかでもエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-ブタノール等が好ましく、さらにはこれらの混合溶媒も好ましく、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルと1-メトキシ-2-ブタノールの組合せのようなものが挙げられる。

【0115】上記のようなスピンコートの後、必要に応じて塗膜を乾燥させる。このようにして形成される記録層の厚さは、目的とする反射率などに応じて適宜設定されるものであるが、通常、500~3000Å、さらに好ましくは1000~3000Å程度である。

【0116】なお、塗布液における色素含有量は、好ましくは2~10wt%とするのがよい。なお、塗布液には前記の安定剤のほか、適宜バインダー、分散剤等を含わせてもよい。

【0117】このような色素膜を記録層として基板上に有する光記録ディスクとして、図2には、その一構成例が示されている。図2は、部分断面図である。図2に示される光記録ディスク1は、記録層上に反射層を密着して有するCD規格に対応した再生が可能な密着型光記録ディスクである。図示のように、光記録ディスク1は、基板2表面に前記のような色素を主成分とする記録層3を有し、記録層3に密着して、反射層4、保護膜5を有する。

【0118】基板2は、ディスク状のものであり、基板2の裏面側からの記録および再生を可能とするために、記録光および再生光(波長580~900nm程度、特に波長580~680nm程度のレーザー光および波長770~900nm程度の半導体レーザー光、特に635nm、650nmおよび780nm)に対し、実質的に透明(好ましくは透過率88%以上)な樹脂あるいはガラスを用いて形成するのがよい。また、大きさは、直径64~200mm程度、厚さ1.2mm程度のものとする。

56

【0119】基板2の記録層3形成面には、図2に示すように、トラッキング用のグルーブ23が形成される。グルーブ23は、スパイラル状の連続型グルーブであることが好ましく、深さは0.1~0.25μm、幅は0.35~0.50μm、グルーブピッチは1~1.7μmであることが好ましい。グルーブをこのような構成とすることにより、グルーブ部の反射レベルを下げることなく、良好なトラッキング信号を得ることができる。特にグルーブ幅を0.35~0.50μmに規制することは重要であり、グルーブ幅を0.35μm未満とすると、十分な大きさのトラッキング信号が得られにくく、記録時のトラッキングのわずかなオフセットによって、ジッターが大きくなりやすい。また0.50μmをこえると、再生信号の波形歪みが生じやすく、クロストロークの増大の原因となる。

【0120】基板2は、材質的には、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX、ポリスチレン系樹脂等の各種熱可塑性樹脂が好適である。そして、このような樹脂を用いて射出成形等の公知の方法に従って製造することができる。グルーブ23は、基板2の成形時に形成することが好ましい。なお、基板2製造後に2P法等によりグルーブ23を有する樹脂層を形成してもよい。また、場合によってはガラス基板を用いてもよい。

【0121】図2に示されるように、基板2に設けられる記録層3は、前記の色素含有塗布液を用い、前記のように、好ましくはスピンコート法により形成されたものである。スピンコートは通常の条件に従い、内周から外周にかけて、回転数を500~5000rpmの間で調整するなどして行えばよい。

【0122】このようにして形成される記録層3の厚さは、乾燥膜厚で、500~3000Å(50~300nm)とすることが好ましい。この範囲外では反射率が低下して、CD規格に対応した再生を行うことが難しくなる。この際、グルーブ23内の記録トラック内の記録層3の膜厚を1000Å(100nm)以上、特に1300~3000Å(130~300nm)とすると、変調度がきわめて大きくなる。

【0123】図2に示されるように、記録層3上には、直接密着して反射層4が設けられる。反射層4としては、Au、Cu、Al、CuAg等の高反射率金属ないし合金を用いるのがよい。反射層4の厚さは500Å以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設けられればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、1200Å程度以下であることが好ましい。これにより、反射層4単独での反射率は、90%以上、媒体の未記録部の基板を通じた反射率は、特に780nm程度の波長では60%以上、特に70%以上が得られる。

【0124】図2に示されるように、反射層4上には、

57

保護膜5が設けられる。保護膜5は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、0.5~100 $\mu$ m程度の厚さに設けられればよい。保護膜5は、層状であってもシート状であってもよい。保護膜5は、スピコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等の通常の方法により形成すればよい。

【0125】このような構成の光記録ディスク1に記録しないし追記を行うには、例えば780nmあるいは635nm、あるいは650nmの記録光を、基板2を通してパルス状に照射し、照射部の光反射率を変化させる。なお、記録光を照射すると、記録層3が光を吸収して発熱し、同時に基板2も加熱される。この結果、基板2と記録層3との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層3と基板2との界面に圧力が加わり、グルーブの底面や側壁を変形させることがある。なお、記録に際し、基板回転線速度は1.2~1.4m/s程度とする。

【0126】本発明の光記録媒体は、図示例のような密着型の光記録ディスクに限らず、色素を含有する記録層を有するものであれば、いずれであってもよい。このようなものとしては、エアースンドイッチ構造のビット形成型光記録ディスク等が挙げられ、本発明を適用することによって、同様の効果が得られる。

【0127】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0128】実施例1

ポリカーボネートを射出成形し、120mm径、厚さ1.2mmの基板を得た。基板の記録層形成面には、グルーブピッチ1.6 $\mu$ m、グルーブ幅0.42 $\mu$ m、グルーブ深さ1550Åのトラッキング用のグルーブを形成した。

【0129】次に、色素A-1と色素B-1とを重量比で1:1に混合したものをエチルセロソルブに溶解し、色素含有量4wt%の色素塗布液を調製し、これを用いてスピコート法により色素膜を形成し、これを記録層とした。記録層の厚さ(乾燥膜厚)は、グルーブ内で1500Å、平均で1200Åとした。さらに、記録層上にスパッタ法により85nmの厚さのAu反射層を形成し、この上に紫外線硬化型のアクリル樹脂の保護膜(膜厚5 $\mu$ m)を形成した。このようにして図2に示すような光記録ディスクを得た。

【0130】このディスクサンプルNo. 1について、780nmの半導体レーザーを使用して線速度1.4m/sで記録再生特性を調べたところ、最適記録パワーは7.3mWであり、記録前のディスクの反射率は70%以上であり、記録信号の変調度は60%以上、記録信号の反射率( $R_{top}$ )は65%であった。従って、オレンジブック規格に準拠した光記録ディスクであることがわかった。

【0131】さらに、780nmで記録したものを、63

58

5nmの半導体レーザーを使用して線速度1.4m/sで再生特性を調べたところ、反射率52%、変調度44%の特性が得られた。また、そのときのエラーレートは、オレンジブック規格のC1エラーに準じるものを測定したところ、10個/s以下であった。従って、780nmで記録したものを635nmで良好に再生できることがわかった。

【0132】また、上記とは反対に635nmのレーザー光を使用して線速度1.4m/sで記録再生特性を調べたところ、最適記録パワーは5mWであり、記録前のディスクの反射率は55%であり、記録信号の変調度は45%、 $R_{top}$ は53%であった。従って、635nmで良好な記録、再生が可能であることがわかった。

【0133】さらに、635nmで記録したものを780nmの半導体レーザーを使用して線速度1.4m/sで再生特性を調べたところ、 $R_{top}$ は66%、変調度70%の特性が得られ、エラーレートはC1エラーで10個/s以下であり、オレンジブック規格を満足する再生を行えることがわかった。

【0134】なお、色素A-1は、前記のとおり、780nmにおけるnおよびkが各々2.2、0.08であり、薄膜の吸収スペクトルの $\lambda_{max}$ は724nm、半値幅は130nmであった。また、色素B-1の630nmにおけるnおよびk(色素膜厚80nmで求めた。)は各々2.3、0.03であり、 $\lambda_{max}$ は570nmであった。

【0135】実施例2

実施例1において、色素をそれぞれA-2、B-2(重量比7:3)にして同様にディスクを作製し、評価した。記録層の厚さ(乾燥膜厚)は、グルーブ内で1300Å、平均で1000Åとした。

【0136】このディスクサンプルについて、780nmの半導体レーザーを使用して線速度1.2m/sで記録再生特性を調べたところ、最適記録パワー6.9mWであり、反射率70%以上、変調度60%以上、 $R_{top}$ 65%であった。従って、オレンジブック規格に準拠した光記録ディスクであることがわかった。

【0137】さらに、650nmの半導体レーザーを使用して線速度1.2m/sで再生特性を調べたところ、反射率45%、変調度40%の特性が得られた。また、そのときのエラーレートは実施例1と同等であった。従って、780nmで記録したものを650nmで良好に再生できることがわかった。

【0138】また、上記とは反対に650nmのレーザー光を使用して線速度1.2m/sで記録再生特性を調べたところ、最適記録パワーは5.3mWであり、記録前のディスクの反射率は47%であり、記録信号の変調度は40%、 $R_{top}$ は45%であった。従って、650nmで良好な記録、再生が可能であることがわかった。

【0139】さらに、650nmで記録したものを780nmの半導体レーザーを使用して線速度1.2m/sで再生



特性を調べたところ、 $R_{top}$  67%、変調度73%の特性が得られ、エラーレートはC1エラーで10個/s以下であり、オレンジブック規格を満足する再生を行えることがわかった。

【0140】なお、色素A-2は、前記のとおり、780nmにおける $n$ および $k$ が各々2.3、0.05であり、薄膜の吸収スペクトルの $\lambda_{max}$ は715nm、半値幅は140nmであった。また、色素B-2の650nmにおける $n$ および $k$ （色素膜厚75nmで求めた。）は各々2.5、0.08であり、 $\lambda_{max}$ は610nmであった。 10

#### 【0141】実施例3

実施例1において、色素をそれぞれA-3、B-3（重量比3：7）にして同様にディスクを作製し評価した。記録層の厚さ（乾燥膜厚）は、グループ内で1500Å、平均で1300Åとした。

【0142】このディスクサンプルについて、780nmの半導体レーザーを使用して線速度4.8m/sで記録し1.2m/sでの再生特性を調べたところ、最適記録パワー12mWであり、反射率70%以上、変調度60%以上、 $R_{top}$  65%であった。従って、オレンジブック規格に準拠した光記録ディスクであることがわかった。 20

【0143】さらに、635nmの半導体レーザーを使用して線速度1.2m/sで再生特性を調べたところ、反射率45%、変調度40%の特性が得られた。また、その時のエラーレートは実施例1と同等であった。従って、780nmで記録したものを635nmで十分に再生できることがわかった。

【0144】また、上記とは反対に635nmのレーザー光を使用して線速度1.2m/sで記録再生特性を調べたところ、最適記録パワーは5.5mWであり、記録前のディスクの反射率は48%であり、記録信号の変調度は40%、 $R_{top}$ は45%であった。従って、635nmで良好な記録、再生が可能であることがわかった。 30

【0145】さらに、635nmで記録したものを780nmの半導体レーザーを使用して線速度1.2m/sで再生特性を調べたところ、 $R_{top}$  65%、変調度63%の特性が得られ、エラーレートはC1エラーで10個/s以下であり、オレンジブック規格を満足する再生を行えることがわかった。

【0146】なお、色素A-3は、前記のとおり、780nmにおける $n$ および $k$ が各々2.4、0.10であり、薄膜の吸収スペクトルの $\lambda_{max}$ は725nm、半値幅は125nmである。また、色素B-3の630nmにおける $n$ および $k$ （色素膜厚80nmで求めた。）は各々2.3、0.05であり、 $\lambda_{max}$ は575nmであった。 40

#### 【0147】実施例4

実施例1において、色素A-1のかわりに、色素A-4、A-5、A-7、A-8、A-9、A-13、A-27、A-28、A-24を各々用いる他は同様にディスクサンプルを作製し、同様に評価したところ、実 50

実施例1のサンプルと同様の結果が得られた。

#### 【0148】実施例5

実施例2において、色素A-2のかわりに色素A-19、A-34を各々用いるほかは同様にディスクサンプルを作製し、同様に評価したところ、実施例2のサンプルと同様の結果が得られた。

#### 【0149】実施例6

実施例3において、色素A-3のかわりに色素A-4、A-5、A-7、A-8、A-9、A-13、A-27、A-28、A-24を各々用いるほかは同様にディスクサンプルを作製し、同様に評価したところ、実施例3のサンプルと同様の結果が得られた。

#### 【0150】比較例1

実施例1において、色素をA-1だけとして後は同じにしてディスクを作製して特性を評価した。780nmでの評価は、最適記録パワー7mWであり、反射率72%、変調度65%、 $R_{top}$  67%となった。オレンジブック規格に準拠した光記録ディスクであることがわかった。

【0151】次に、635nmでの評価を実施例1と同様に行った。線速度1.4m/sで再生特性を調べたところ、反射率20%、変調度10%の特性となり、780nmで記録したものを635nmで再生することは不可能であった。

【0152】一方、635nmでの記録は記録パワーを7mWとしても十分な信号を得ることができなかった。

#### 【0153】比較例2

実施例1において、色素をB-1だけとして後は同じにしてディスクを作製して特性を評価した。780nmでの評価は、記録パワー12mWかけても記録できなかったの、行うことができなかった。

【0154】一方、635nmでの記録再生は実施例1のディスクサンプルとほぼ同等であったが、635nmで記録したものを780nmで再生することは不可能であった。

#### 【0155】比較例3

実施例1において、色素A-1を下記のペンタメチンシアニン色素C-1に変更した以外は同じにしてディスクを作製して特性を評価した。780nmでの評価は、最適記録パワー6mWであり、反射率68%、変調度75%、 $R_{top}$  68%となった。オレンジブック規格に準拠した光記録ディスクであることがわかった。

【0156】次に、635nmでの評価を実施例1と同様に行った。線速度1.4m/sで再生特性を調べたところ、反射率13%となり信号を読み出すことは不可能であった。

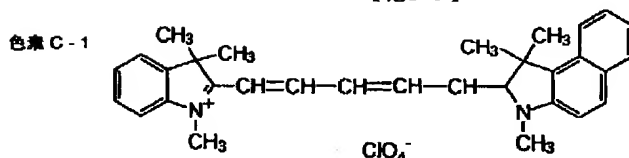
【0157】一方、635nmでの記録再生特性を線速度1.4m/sで調べたところ、記録パワーは4mWであり、記録前のディスクの反射率は15%であり、記録信号の変調度は50%、 $R_{top}$ は13%であり、不十分な特性しか示さなかった。

61

62

【0158】

\* \* 【化30】



【0159】なお、ペンタメチンシアニン色素C-1の780nmにおけるnおよびk（色素膜厚75nmとし前記と同様にして求めた。）は各々2.45、0.05であ

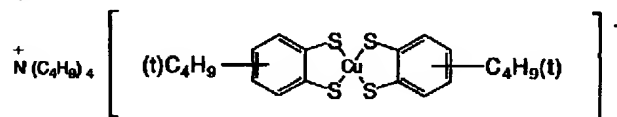
った。また、薄膜の吸収スペクトルの $\lambda_{\text{max}}$ は702nm、半値幅（色素膜厚80nmとし前記と同様にして求めた。）は185nmであった。

【0160】実施例7  
実施例1において、色素A-3と色素B-8とを重量比で3：2に混合したものを1-メトキシ-2-ブタノールに溶解し、色素含有量2.3wt%の色素塗布液を調製し、これを用いてスピンコート法により色素膜を形成し、これを記録層とするほかは、同様にして光記録ディスクを得、同様に特性を調べたところ、実施例1と同等以上の良好な結果が得られた。なお、色素B-8の630nmにおけるnおよびk（色素膜厚80nmで求めた。）は各々2.45、0.09であり、 $\lambda_{\text{max}}$ は582nmであった。

【0161】実施例8

実施例7において、色素A-3と色素B-15とを重量※

Q-1



【0164】実施例10

実施例2において、色素A-3と色素B-4とを重量比で1：1に混合したものを1-メトキシ-2-ブタノールに溶解し、色素含有量2.5wt%の色素塗布液を調製し、これを用いてスピンコート法により色素膜を形成し、これを記録層とするほかは、同様にして光記録ディスクを得、同様に特性を調べたところ、実施例2と同等以上の良好な結果が得られた。なお、色素B-4の650nmにおけるnおよびk（色素膜厚80nmで求めた。）は各々2.5、0.09であり、 $\lambda_{\text{max}}$ は612nmであった。

【0165】実施例11

実施例10において、色素A-3と色素B-5とを重量比で2：3に混合した色素含有量2.3wt%の1-メトキシ-2-ブタノール色素塗布液を用いて記録層用の色素膜を形成するほかは同様にして光記録ディスクを得、同様に特性を調べたところ、実施例10と同等以上の良好な結果が得られた。なお、色素B-5は色素B-4に比

べ溶解性が良好であり、塗膜性状がより良好であった。なお、色素B-15の630nmにおけるnおよびk（色素膜厚80nmで求めた。）は各々2.3、0.02であり、 $\lambda_{\text{max}}$ は570nmであった。

【0162】実施例9

実施例7、8の各々において、色素B-8、B-15の各色素15wt%を下記のクエンチャーQ-1にかえて記録層を設けるほかは同様にして光記録ディスクを得、同様に特性を調べたところ、実施例7、8と同等の良好な結果が得られるほか、さらに耐光性が向上することがわかった。

【0163】

【化31】

★た。なお、色素B-5の650nmにおけるnおよびk（色素膜厚80nmで求めた。）は各々2.45、0.09であり、 $\lambda_{\text{max}}$ は611nmであった。

【0166】実施例12

実施例10において、色素A-3と色素B-6とを重量比で3：2に混合した色素含有量3wt%の1-メトキシ-2-ブタノール色素塗布液を用いて記録層用の色素膜を形成するほかは同様にして光記録ディスクを得、同様に特性を調べたところ、実施例10と同等以上の良好な結果が得られた。なお、色素B-6は色素B-4に比べ溶解性が良好であり、塗膜性状がより良好であった。なお、色素B-6の650nmにおけるnおよびk（色素膜厚80nmで求めた。）は各々2.45、0.08であり、 $\lambda_{\text{max}}$ は614nmであった。

【0167】実施例13

実施例10において、色素A-3と色素B-7とを重量比で1：1に混合した色素含有量2wt%の1-メトキシ-2-ブタノール色素塗布液を用いて記録層用の色素膜を形成するほかは同様にして光記録ディスクを得、同様

63

に特性を調べたところ、実施例10と同等以上の良好な結果が得られた。なお、色素B-7は色素B-4に比べ溶解性が良好であり、塗膜性状がより良好であった。なお、色素B-7の650nmにおけるnおよびk(色素膜厚80nmで求めた。)は各々2.40、0.09であり、 $\lambda_{max}$ は612nmであった。

#### 【0168】実施例14

実施例10～13の各々において、色素B-4、B-5、B-6、B-7の各色素の30wt%を実施例9と同じクエンチャーQ-1にかえて、記録層用の色素膜を形成するほかは同様にして光記録ディスクを得、同様に特性を調べた。その結果、各実施例と同等の良好な結果が得られるほか、さらに耐光性が向上することがわかった。

#### 【0169】

【発明の効果】本発明によれば、780nm程度の従来の波長域では、反射率65%以上、変調度60%以上、R

64

top 65%以上である媒体が得られ、これらの特性値はオレンジブック規格を満足し、さらに短波長域(630nm～680nm程度の波長)でも記録、再生ができる2波長対応の光記録媒体を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

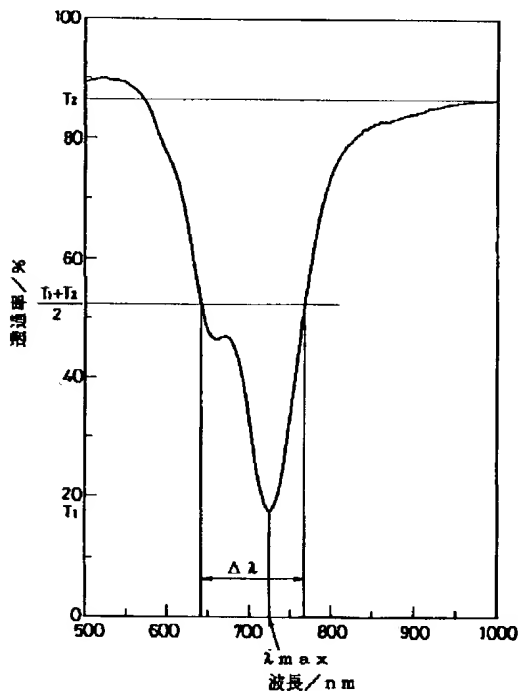
【図1】本発明においてフタロシアニン系色素の薄膜の吸収スペクトルの半値幅の求め方を説明するグラフである。

【図2】本発明の光記録ディスクの一例を示す部分断面図である。

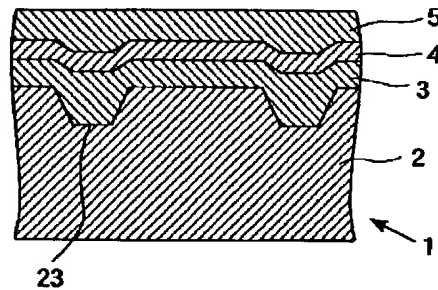
#### 【符号の説明】

- 1 光記録ディスク
- 2 基板
- 23 グループ
- 3 記録層
- 4 反射層
- 5 保護膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 南波 憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内